

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-183053

(P2004-183053A)

(43) 公開日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F 1	テーマコード (参考)
C 2 3 C 22/33	C 2 3 C 22/33	4 K O 2 6
C 2 2 C 18/04	C 2 2 C 18/04	4 K O 4 4
C 2 2 C 21/10	C 2 2 C 21/10	
C 2 3 C 22/00	C 2 3 C 22/00	Z
C 2 3 C 28/00	C 2 3 C 28/00	A
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 16 頁)		

(21) 出願番号	特願2002-351959 (P2002-351959)	(71) 出願人	000001258
(22) 出願日	平成14年12月4日 (2002.12.4)		J F E スチール株式会社
			東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
		(74) 代理人	100116230
			弁理士 中濱 泰光
		(72) 発明者	山地 隆文
			東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
			本鋼管株式会社内
		(72) 発明者	稲垣 淳一
			東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
			本鋼管株式会社内
		(72) 発明者	松崎 晃
			東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
			本鋼管株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 高耐食表面処理鋼板およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】皮膜の剥離、黒化を著しく抑制することが可能な表面処理鋼板とその製造方法を提供する。

【解決手段】 A l - Z n 合金めっき鋼板の表面に、有機樹脂、C r、C a - P O<sub>4</sub> - S i O<sub>2</sub> を主成分とする複合化合物を含み、(C a + S i O<sub>2</sub> + P O<sub>4</sub>) / 有機樹脂が0.01 ~ 0.5、(C a + S i O<sub>2</sub>) / P O<sub>4</sub> が0.1 ~ 20.0を満足し、前記有機樹脂が▲1▼スチレンと、▲2▼(メタ)アクリル酸と、▲3▼炭素数1~6のアルキル鎖を持つ(メタ)アクリル酸エステルと、▲4▼これらと共重合可能なビニルモノマーとから得られる共重合樹脂で、前記共重合樹脂の固形分100質量%に対する▲1▼スチレンの質量割合が10~70質量%、▲2▼(メタ)アクリル酸の質量割合が0.5~10質量%、▲3▼炭素数1~6のアルキル鎖を持つ(メタ)アクリル酸エステルの質量割合が20~60質量%である皮膜を有する高耐食表面処理鋼板。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

質量%で、Znを30%以上、Alを40～70%含むAl-Zn合金めっき鋼板の表面に、有機樹脂、Cr、および $\text{Ca-PO}_4\text{-SiO}_2$ を主成分とする複合化合物を含み、有機樹脂付着量が $50\text{ mg/m}^2$ 以上 $5000\text{ mg/m}^2$ 以下、Cr付着量が $1\text{ mg/m}^2$ 以上 $100\text{ mg/m}^2$ 以下、また質量比で、 $(\text{Ca} + \text{SiO}_2 + \text{PO}_4) / \text{有機樹脂}$ が0.01～0.5、かつ $(\text{Ca} + \text{SiO}_2) / \text{PO}_4$ が0.1～20.0を満足し、前記有機樹脂が▲1▼スチレンと、▲2▼(メタ)アクリル酸と、▲3▼炭素数1～6のアルキル鎖を持つ(メタ)アクリル酸エステルと、▲4▼これらと共重合可能なビニルモノマーとから得られる共重合樹脂で、前記共重合樹脂の固形分100質量%に対する▲1▼スチレンの質量割合が10～70質量%、▲2▼(メタ)アクリル酸の質量割合が0.5～10質量%、▲3▼炭素数1～6のアルキル鎖を持つ(メタ)アクリル酸エステルの質量割合が20～60質量%、である皮膜を有することを特徴とする高耐食表面処理鋼板。

## 【請求項2】

請求項1に記載の表面処理鋼板を製造するにあたり、Znを30%以上、Alを40～70%含むAl-Zn合金めっき鋼板の表面に、水溶性あるいは水分散性の有機樹脂と、 $\text{Cr}^{3+} / (\text{Cr}^{6+} + \text{Cr}^{3+})$ 比率が0.05～0.9、リン酸イオン濃度が $\text{PO}_4 / \text{Cr}$ で0.1～3.0以下の水溶性クロム酸またはクロム酸塩と、 $\text{Ca-PO}_4\text{-SiO}_2$ を主成分とする複合化合物を含む水系処理液を塗布し、板温60℃以上250℃以下で乾燥することを特徴とする高耐食表面処理鋼板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、無塗装でも優れた防食性を示し、高温多湿環境でもめっき表面が黒変化することなく、また、加工によりめっきにクラックが生じても優れた防食性を維持し、かつロールフォーミングにおける摺動において皮膜の剥離、黒化を著しく抑制することが可能な表面処理鋼板、およびその製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、家電、建材等の分野では、特に屋外の腐食環境の厳しい部材の耐久性を向上させるため、従来用いられている表面処理鋼板より優れた高耐食性材料が強く要望されている。また、これらの用途では曲げ加工等が施されるため、めっきにクラックが生じても鉄の腐食進行を防止するために犠牲防食性に優れる亜鉛めっき鋼板が用いられてきた。最近ではこれに加えて、Alを40～70%（以下「55%Al系」と称す）含む耐食性に優れるAl-Zn系合金めっき鋼板が多く用いられてきている。これらのめっき鋼板は、それぞれに下記のような特徴がある。

## 【0003】

亜鉛めっき鋼板は犠牲防食性に優れるものの、活性なめっき表面であるために水分と酸素の存在下において容易に亜鉛酸化物である白錆が生成し外観品質が低下するのみならず、亜鉛酸化物には高度な防食性が期待できないために長期的な耐久性に限界がある。55%Al系は、表面が更に安定しているために白錆発生が生じにくい。ただし、めっき皮膜が硬いために厳しい加工によりめっきにクラックが生じ、その部分からの腐食が進行しAl成分を主体とした黒錆が発生し、加工部の外観品質が大きく低下する欠点がある。また、亜鉛めっき鋼板と比較し、Alは主体の皮膜であることと、表面の凹凸が大きいことからロールフォーミング加工時にめっき表面がロールと接触することによりかじりが生じ、外観に黒化が生じ、外観品質および耐食性が低下するという問題が生じている。

## 【0004】

亜鉛めっきまたは亜鉛系合金めっきの加工部耐食性を向上させる手段としては、有機樹脂をクロメート皮膜に利用する方法が多く提案されている。この方法によれば、加工等によるクロメート皮膜の損傷が軽減されるために向上効果が認められるものの、特に55%Al

1系では加工により大きなめっきクラックが発生するために十分な効果が得られていない。

【0005】

また、クロメート皮膜中へのシリカ、リン酸等の添加は耐食性向上効果があり、一般的に高耐食化のために用いられる手段であるが、これらでは加工部耐食性向上に大きな効果が得られていない。

【0006】

また、単純にクロメート皮膜量を多くすることは、耐食性向上に効果があるものの、経済的に不利になるばかりでなく、皮膜からのクロム溶出量が多くなり、環境に対して悪影響を及ぼす可能性が生じるので避けるべきである。

10

【0007】

このような中で、亜鉛を30wt%以上含む亜鉛系めっき鋼板の表面に、有機樹脂、Cr、および $\text{Ca}-\text{PO}_4-\text{SiO}_2$ を主成分とする複合化合物を含み、有機樹脂付着量が $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以上 $5000\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、Cr付着量が $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上 $100\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、また重量比で、 $(\text{Ca}+\text{SiO}_2+\text{PO}_4)/\text{有機樹脂}$ が0.01~0.5、かつ $(\text{Ca}+\text{SiO}_2)/\text{PO}_4$ が0.05~0.8を満足する皮膜を有する高耐食表面処理鋼板がある（例えば特許文献1）。しかしながら、上記高耐食表面処理鋼板は加工性が充分でない。

【0008】

また、製造方法においては、簡潔な処理工程で製造できることは、膨大な設備を必要とせず、かつ製造が容易となるため最も望ましいといえる。したがって、従来主に耐黒変性、あるいは塗装前処理として行われてきたクロメート処理前にNi、Co、Fe等を付着させる特殊な前処理を必要とせず、従来から用いられてきた方法、中でも塗布型のクロメート処理方法により皮膜を形成することが最も好まれている。

20

【0009】

【特許文献1】

特開2001-316844号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、高耐食性を示し、加工部分からの腐食進行を著しく抑制するとともに、かつロールフォーミングにおける摺動において皮膜の剥離、黒化を著しく抑制することが可能な表面処理鋼板とその製造方法を提供することを目的とする。

30

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究の結果、新たな添加物として、Caを含有した特定の樹脂との混合皮膜を形成することにより、Znを30%以上、Alを40~70%含むAl-Zn系合金めっき鋼板の加工部を含む耐食性が向上できること、さらに前記Al-Zn系合金めっき鋼板では、Al成分が多く硬いめっき皮膜であるために厳しい加工によりめっきにクラックが生じ、腐食環境でその部分から腐食が進行して発生する黒錆を著しく抑制する効果のある皮膜を塗布型クロメート処理工程で形成できる条件を見出し、本発明を完成するに至った。上記課題を解決する本発明の要旨は、以下のとおりである。

40

【0012】

[1] 質量%で、Znを30%以上、Alを40~70%含むAl-Zn合金めっき鋼板の表面に、有機樹脂、Cr、および $\text{Ca}-\text{PO}_4-\text{SiO}_2$ を主成分とする複合化合物を含み、有機樹脂付着量が $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以上 $5000\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、Cr付着量が $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上 $100\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、また質量比で、 $(\text{Ca}+\text{SiO}_2+\text{PO}_4)/\text{有機樹脂}$ が0.01~0.5、かつ $(\text{Ca}+\text{SiO}_2)/\text{PO}_4$ が0.1~20.0を満足し、前記有機樹脂が▲1▼スチレンと、▲2▼(メタ)アクリル酸と、▲3▼炭素数1~6

50

のアルキル鎖を持つ（メタ）アクリル酸エステルと、▲4▼これらと共重合可能なビニルモノマーとから得られる共重合樹脂で、前記共重合樹脂の固形分100質量％に対する▲1▼スチレンの質量割合が10～70質量％、▲2▼（メタ）アクリル酸の質量割合が0.5～10質量％、▲3▼炭素数1～6のアルキル鎖を持つ（メタ）アクリル酸エステルの質量割合が20～60質量％、である皮膜を有することを特徴とする高耐食表面処理鋼板。

#### 【0013】

「2」上記「1」に記載の表面処理鋼板を製造するにあたり、Znを30％以上、Alを40～70％含むAl-Zn合金めっき鋼板の表面に、水溶性あるいは水分散性の有機樹脂と、 $\text{Cr}^{3+} / (\text{Cr}^{6+} + \text{Cr}^{3+})$  比率が0.05～0.9、リン酸イオン濃度が $\text{PO}_4 / \text{Cr}$ で0.1～3.0以下の水溶性クロム酸またはクロム酸塩と、 $\text{Ca-PO}_4 - \text{SiO}_2$ を主成分とする複合化合物を含む水系処理液を塗布し、板温60℃以上250℃以下で乾燥することを特徴とする高耐食表面処理鋼板の製造方法。

10

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について具体的に説明する。

#### 【0015】

##### （鋼板の種類）

本発明において、対象とする鋼板の種類を限定したのは以下の理由による。すなわち、Znを30％未満しか含まないめっき鋼板では、Znの犠牲防食性が劣るためめっき皮膜に微小な欠陥が生じててもFeの腐食生成物である赤錆が発生しやすい。したがって、鋼板の防食性の観点よりZnを30％以上含むことが必要であるが、一方Znは活性な金属であるためにめっき皮膜自体は腐食が生じ易く、長期的な耐久性の観点からは限界がある。

20

#### 【0016】

Znめっき鋼板の耐久性を向上させる手段として、Alとの合金めっき化が検討され、すでに実用化されている。中でも、Alを40～70％と1～3％のSiを含み、場合によって更にTi等も添加されている合金めっき鋼板が多く用いられている。本発明では、このようなZnを30％以上含む、Alを40～70％含むAl-Zn系合金めっき鋼板の耐食性を向上させることを目的とする。これに当てはまる現在市場で用いられているめっき鋼板としては、電気亜鉛めっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板、55％Al系めっき鋼板が挙げられる。

30

#### 【0017】

前記Al-Zn系合金めっき鋼板では、めっきの耐食性が向上するもののめっき皮膜が硬いため加工によりクラックが生じ加工部からの腐食が進行するとともに、Alが多く含まれているため黒錆が多く発生し外観品質を大きく低下させる問題がある。本発明では、Al-Zn系合金めっき鋼板の加工部耐黒錆性を向上し、係る問題点を解決する。

#### 【0018】

本発明では、前記した各めっき鋼板は、必要に応じて、湯洗、あるいはアルカリ脱脂、場合によっては表面にNi、Co、Fe等を付着させる前処理が施されたものであってもよい。

40

#### 【0019】

さらに、これらの材料は機能的な形状に主としてロールフォーミング成型機により加工が施されるが、板厚等が厚い場合、あるいは成形寸法の高い精度が必要となる場合には、鋼板表面がロールにより強い摺動を受けるため、皮膜の剥離、あるいは黒化が生じ外観品質、あるいは成形後の耐食性に問題が生じる場合がある。これらを解決するために有機樹脂を含む皮膜をめっき表面に形成する手段がとられているがいまだ成形に対して十分に耐えられず、耐摺動性の優れた皮膜に対する強い要望がある。本発明では、Al-Zn系合金めっき鋼板の耐摺動性を向上し、係る問題点を解決する。

#### 【0020】

##### （有機皮膜成分）

50

本発明の第一の特徴は有機樹脂組成であり、

▲1▼スチレンと、▲2▼（メタ）アクリル酸と、▲3▼炭素数1～6のアルキル鎖を持つ（メタ）アクリル酸エステルと、▲4▼これらと共重合可能なビニルモノマーとから得られる共重合樹脂で、共重合樹脂の固形分100質量％に対する▲1▼スチレンの質量割合が10～70質量％、▲2▼（メタ）アクリル酸の質量割合が0.5～10質量％、▲3▼炭素数1～6のアルキル鎖を持つ（メタ）アクリル酸エステルの質量割合が20～60質量％、であることが必要である。

#### 【0021】

前記共重合樹脂は▲1▼スチレンを必須成分とし、アクリルースチレン樹脂の中のスチレンが占める割合が10％以下では耐食性が低下し、70％を超えると加工性が低下する。したがって、スチレン／有機樹脂（＝共重合樹脂の固形分100質量％）の質量割合が、10～70質量％のアクリルースチレン系樹脂を用いることにより、安価で耐食性、可能性に優れた皮膜を形成することが可能となる。

10

#### 【0022】

前記共重合樹脂は▲2▼（メタ）アクリル酸を必須成分とし、▲2▼（メタ）アクリル酸は、エマルジョンの分散安定性および金属表面との密着性を付与させる効果がある。共重合樹脂中の▲2▼（メタ）アクリル酸の質量割合は0.5～10質量％、好ましくは0.5～7質量％、より好ましくは1～4質量％の範囲である。共重合樹脂中の（メタ）アクリル酸の質量割合が0.5質量％未満の場合は、エマルジョンの安定性および金属表面との密着性が低下するので好ましくなく、一方、10質量％を超える場合は得られる皮膜の親水性が強くなり耐水性が低下するので好ましくない。

20

#### 【0023】

前記共重合樹脂に使用される▲3▼炭素数1～6のアルキル鎖を持つ（メタ）アクリル酸エステルとしては、メチルメタクリレートおよびその異性体、（メタ）アクリル酸－*n*－プロピルおよびその異性体、（メタ）アクリル酸－*n*－ブチルおよびその異性体、（メタ）アクリル酸－*n*－ペンチルおよびその異性体、（メタ）アクリル酸－*n*－ヘキシルおよびその異性体などが挙げられる。（メタ）アクリル酸エステルは皮膜の加工性向上に寄与している。（メタ）アクリル酸エステルのアルキル鎖が7以上の有機樹脂により得られる皮膜は、加工性を低下させ、加工時の金型との摺動により皮膜が剥離する。したがって、（メタ）アクリル酸エステルのアルキル鎖が6以下、さらに好ましくは3～5の有機樹脂を用いることが必要である。共重合樹脂中の▲3▼炭素数1～6のアルキル鎖を持つ（メタ）アクリル酸エステルの質量割合は20～60質量％、好ましくは20～55質量％、より好ましくは25～55質量％である。共重合樹脂中の▲3▼炭素数1～6のアルキル鎖を持つ（メタ）アクリル酸エステルの質量割合が20質量％未満の場合は、皮膜の加工性向上効果が乏しく、一方、60質量％を超える場合は皮膜の耐食性向上に効果のあるスチレンの絶対量が少なくなるので好ましくない。尚、メタクリル酸エステルとアクリル酸エステルの比率については特に限定はなく、共重合樹脂に含まれる（メタ）アクリル酸エステルがすべてメタクリル酸エステルもしくはアクリル酸エステルでも構わない。

30

#### 【0024】

前記共重合樹脂に使用される▲4▼これらと共重合可能なビニルモノマーとしては、特に限定されるものではないが、例えば、（メタ）アクリル酸－2－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリルアミド、*N*－メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、グリシジルメタクリレート、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、炭素数7以上のアルキル鎖を持つ（メタ）アクリル酸エステルなどが挙げられる。尚、共重合樹脂中の▲4▼これらと共重合可能なビニルモノマーの質量割合は、特に限定はないが40質量％以下の範囲とし、共重合樹脂のガラス転移温度を10～70℃、好ましくは15～60℃の範囲に調整する割合が好ましい。

40

#### 【0025】

（有機皮膜付着量：50mg/m<sup>2</sup>以上5000mg/m<sup>2</sup>以下）

50

めっき表面の皮膜には、有機樹脂が  $50 \text{ mg/m}^2$  以上  $5000 \text{ mg/m}^2$  以下の範囲で含まれていることが必要である。有機樹脂は、クロメート皮膜の耐食性を向上させる効果があり、また加工に伴う表面傷発生を防止する効果もあるために必要となる。その効果は、付着量に依存し、有機樹脂量として  $50 \text{ mg/m}^2$  未満では耐食性向上効果を認められず、逆に  $5000 \text{ mg/m}^2$  を超えて付着させると、加工時に皮膜の剥離が生じ、剥離物が新たな表面傷発生の原因となる場合があるため好ましくない。したがって、有機樹脂付着量は、 $50 \text{ mg/m}^2$  以上  $5000 \text{ mg/m}^2$  以下、好ましくは  $200 \text{ mg/m}^2$  以上  $2500 \text{ mg/m}^2$  以下とすべきである。

#### 【0026】

(Cr 付着量:  $1 \text{ mg/m}^2$  以上  $100 \text{ mg/m}^2$  以下)

10

皮膜中にはCrが  $1 \text{ mg/m}^2$  以上  $100 \text{ mg/m}^2$  以下含まれていることが必要である。Crは、安定な不動態皮膜を形成し、特に平板部の耐食性を高める効果とともに、めっき表面と皮膜との密着性を高める効果があるため、必須成分となる。Crが  $1 \text{ mg/m}^2$  未満では耐食性、密着性ともに向上効果が認められず、 $100 \text{ mg/m}^2$  を超えると密着性が低下し、厳しい加工を受けた場合部分的に皮膜が剥離しやすくなる。したがって、Cr付着量は  $1 \text{ mg/m}^2$  以上  $100 \text{ mg/m}^2$  以下にすべきである。

#### 【0027】

(Ca- $\text{PO}_4$ - $\text{SiO}_2$  を主成分とする複合化合物)

本発明の複合化合物は、例えば、リン酸系化合物(リン酸亜鉛、ポリリン酸亜鉛、トリポリリン酸アルミニウム等)を水中に分散させた状態で、珪酸Na、炭酸Caを適宜添加することにより得られる沈殿物を水洗し、可溶成分を除去した残渣を用いることができる。また、その平均粒子径はおよそ  $3 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$  のものを用いることができ、粒子径が細かいほうが耐食性、耐黒変性において優れた特性を示す傾向がある。ただし、本発明では複合化合物の製法、およびその粒子径を規定するものではない。本発明の複合化合物は、皮膜中においてCa- $\text{PO}_4$ - $\text{SiO}_2$  の各成分が同じ位置に分散した状態になっていることが特徴である。ただし、皮膜の無着色化等を目的としてリン酸を添加することも可能であり、その場合は他成分と異なる位置に分布することになるため、大部分のCa、 $\text{SiO}_2$  が分布する近傍に $\text{PO}_4$  が分布していることが特徴となる。

20

#### 【0028】

また、さらにコロイダルシリカ( $\text{SiO}_2$ )を添加することも可能である。コロイダルシリカの添加は、皮膜に適度な親水性を付与する効果があり、皮膜の親水性を向上させたい場合に添加する。コロイダルシリカ添加により親水性を適正化することにより、皮膜の耐汚染性、乾湿繰返し環境での耐食性等をさらに向上させることが可能となる。コロイダルシリカの添加量は、特に限定するものではないが、通常皮膜中に  $0.1 \sim 10\%$  の範囲での添加が好ましい。これは、過剰添加により常時濡れた環境での耐食性が低下すると共に、断熱材等を張り合わせたばあ耐水密着性を低下させる場合がある。本請求範囲である  $(\text{Ca} + \text{SiO}_2) / \text{PO}_4$  (質量比):  $0.05 \sim 20.0$  とは、コロイダルシリカを添加した場合を考慮した比率である。

30

#### 【0029】

((Ca +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{PO}_4$ ) / 有機樹脂 (質量比):  $0.01 \sim 0.5$ )

40

本発明の複合化合物は、耐食性、耐黒変性を著しく向上させる効果があるが、一方過剰添加により加工性が低下するのみならず、耐食性が低下する。 $(\text{Ca} + \text{SiO}_2 + \text{PO}_4) / \text{有機樹脂}$  が  $0.01$  未満では耐食性、耐黒変性向上に十分な効果が得られず、 $0.5$  を超える量を添加することにより加工性が低下する。したがって、 $(\text{Ca} + \text{SiO}_2 + \text{PO}_4) / \text{有機樹脂}$  が  $0.01 \sim 0.5$  であることが必要であり、さらに望ましくは  $0.05 \sim 0.3$  であるべきである。

#### 【0030】

((Ca +  $\text{SiO}_2$ ) /  $\text{PO}_4$  (質量比):  $0.05 \sim 20.0$ )

本発明の複合化合物の組成は、耐食性、耐黒変性に及ぼす効果に著しく影響する。 $(\text{Ca} + \text{SiO}_2) / \text{PO}_4$  が  $0.05$  未満では、著しい耐食性、耐黒変性向上効果が得られな

50

い。逆に、 $(Ca + SiO_2) / PO_4$  が 20.0 超えでは逆に耐食性が低下する傾向がある。したがって、 $(Ca + SiO_2) / PO_4$  が 0.1 ~ 20.0 であることが必要であり、更に望ましくは 1 ~ 15 であるべきである。

#### 【0031】

##### (製造方法)

次に、前記した表面処理鋼板を製造するにあたり、Zn を 30 % 以上、Al を 40 ~ 70 % 含む Al-Zn 合金めっき鋼板の表面に、水溶性あるいは水分散性の有機樹脂と、水溶性クロム酸あるいはクロム酸塩と、 $Ca-PO_4-SiO_2$  を主成分とする複合化合物を含む水系処理液を塗布し、板温 60 °C 以上 250 °C 以下で乾燥する理由について述べる。

#### 【0032】

前述の皮膜を形成するために、有機樹脂、Cr、 $Ca-PO_4-SiO_2$  系化合物を皮膜形成時に所定の含有率を満足させる比率に配合した水系処理液を用いる。

#### 【0033】

有機樹脂は、水溶性あるいは水分散性の有機樹脂を用い、処理液として、他の成分と安定して分散させるためにノニオン系の成分を含んだ樹脂を用いることが望ましい。また、耐食性の観点から、水溶性の樹脂より水分散性の樹脂（エマルジョン樹脂）を用いることが望ましい。また、酸価は 1 未満では液の安定性が劣り、逆に 50 を超えると耐食性が低下するため、酸価を 1 ~ 50 にすることにより、液安定性と高耐食性を両立させることが可能となる。

#### 【0034】

その他更に添加する分散安定化剤、あるいは消泡剤等により、皮膜特性（皮膜密着性、耐食性、耐黒変性、耐水性、塗料密着性、耐滑り性、テープ密着性、ペフ密着性、発泡ウレタンとの密着性）、液の混和安定性、あるいは機械的安定性が大きく影響を受けるが、その他必要とする特性、使用状況に応じてより目的に合ったものを選択することが重要である。

#### 【0035】

Cr は、防錆成分として重要な役割を持っているが、処理液中での状態により効果が大きく変わる。防錆効果を発揮させるためには、処理液中に溶解した状態で含まれていることが必要であり、難溶性のクロム酸塩、例えば  $ZnCrO_4$ 、 $SrCrO_4$ 、 $BaCrO_4$ 、 $CuCrO_4$ 、 $FeCrO_4$ 、 $Ag_2CrO_4$ 、 $SnCrO_4$  等を処理液中に添加し、形成した皮膜は耐食性に劣っており、また皮膜の密着性レベルも低い。

#### 【0036】

本発明では、クロム酸は例えば無水クロム酸を水に溶解し、一部を還元剤と必要に応じてリン酸等のアニオンを用いて  $Cr^{3+}$  に還元した状態になっているもの、あるいは硝酸 Cr、硫酸 Cr、酢酸 Cr などの可溶性  $Cr^{3+}$  化合物、あるいはこれらの混合した状態のものを用いることが可能である。液中に溶解していることにより皮膜形成時にめっき表面と反応、あるいは吸着することにより強固な不動態皮膜を形成し、表面が安定になるため耐食性ととも皮膜密着性に対しても向上させる効果が得られるものと推定される。したがって、処理液中には溶解したクロム成分が含まれていることが必要である。

#### 【0037】

$Cr^{3+} / (Cr^{6-} + Cr^{3+})$  比率（質量比）は、皮膜特性に大きく影響し、好ましくは 0.05 以上 0.9 以下にすることにより、本皮膜はめっきと強固に付着し、更に耐食性に優れた皮膜を形成させることが可能となる。ただし、本発明においては  $Cr^{3+} / (Cr^{6+} + Cr^{3-})$  を規定することではなく、好ましい範囲を外れたものにおいても適用が可能である。

#### 【0038】

$PO_4$  を添加することにより、皮膜を無着色化し、耐食性、耐黒変性を向上させる効果が得られる。リン酸の添加方法としては、正リン酸、ポリリン酸等の形で添加することが可能で、処理液中でイオン化した状態になっていることが必要である。 $PO_4 / Cr$  が 0.1 未満では先に述べた効果が得られず、3.0 を超えると耐黒変性等が低下する傾向がある

10

20

30

40

50

。したがって、 $\text{PO}_4 / \text{Cr}$ は、0.1以上3.0以下にすることが必要である。ただし、ここで添加する $\text{PO}_4$ は $\text{Ca} + \text{SiO}_2 + \text{PO}_4$ 化合物として添加する $\text{PO}_4$ との見分けが困難である。したがって、皮膜中に添加される $\text{PO}_4$ の総量は、請求項1を満足する範囲とした。

#### 【0039】

$\text{Ca}-\text{PO}_4-\text{SiO}_2$ 系化合物の添加方法は、粉末の状態で添加混合する方法と、あらかじめ活性剤等を添加し微粒子の状態で水に分散してから処理液中に添加する方法がある。いずれも可能であるが、作業性の点であらかじめ水に分散させた方法のほうが取り扱いが容易である。また、添加する前に粒子径を調整することは皮膜特性の点において重要な因子であり、通常 $3\mu\text{m} \sim 0.1\mu\text{m}$ のものをを用いることが可能である。小粒子径のほう

10

#### 【0040】

複合化合物の添加において注意すべきは、添加物により処理液のpHが変化し、混和安定性に悪影響を及ぼす場合があることである。必須成分を安定的に分散させるpHとして1以上6.5以下の範囲においては確認されているが、pH1未満、あるいはpH7を超える領域での分散は難しかった。また、皮膜形成時にCa成分が容易に溶解する状態では十分な効果が得られないため、皮膜中で容易に溶解しない化合物となるように化合物の合成時によく水洗し可溶分を除去しておくことが重要である。ただし、本発明においてはCa化合物の合成方法、および溶解性を規定するものではない。

20

#### 【0041】

以上の成分を含む水系処理液をロールコーター等を用いて塗布し、加熱乾燥、あるいは熱風乾燥することにより皮膜を形成する。皮膜形成温度は $60^\circ\text{C}$ 以上とすることが必要であり、それ未満では、皮膜中に残存する水分に由来する影響で耐食性、密着性に劣る皮膜となる。また、最高到達板温が $250^\circ\text{C}$ を超えても特性上に改善効果を認められることなく、逆に耐食性に劣る皮膜を形成する傾向がある。したがって、皮膜形成のための乾燥板温は、 $60^\circ\text{C}$ 以上 $250^\circ\text{C}$ 以下にすべきである。

#### 【0042】

##### 【実施例】

以下、実施例について説明する。

30

#### 【0043】

表1～3に示すように、各種のめっき鋼板の表面に所定の組成に調整した処理液を塗布し、表2～3に示す最高到達板温で加熱乾燥し、表2～3に示す付着量の皮膜を形成したものを供試材とした。鋼板には55%Al-Zn合金めっき鋼板を用いた。

#### 【0044】

尚、表2～3添加物欄に示す複合塩は、防錆剤として用いられているリン酸亜鉛( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )を水に分散した状態で、希硝酸に溶解した炭酸Caと珪酸Naと添加反応させ、得られる沈殿物を水洗し、可溶分を取り除いたものを用いた。Ca+SiO<sub>2</sub>とPO<sub>4</sub>の比率は、リン酸亜鉛量と炭酸Ca、珪酸Naの添加量により調整を行った。また、これにより得られた化合物のCa/SiO<sub>2</sub>はおおよそ1:2であった。さらに

40

#### 【0045】

供試材の平板部の耐食性を評価するために塩水噴霧試験1200時間実施し、平板部からの錆発生程度を下記基準に基づいて評価を行った。

平板部耐食性評価基準

◎；錆発生無、○；錆発生10%未満、○－；錆発生10%以上～25%未満、△；錆発生25%以上～50%未満、×；錆発生50%以上

供試材の加工部の耐食性を評価するために3T曲げ加工を施したサンプルについてSST240hを行い、曲げ部の錆発生程度を下記に示す基準に基づいて評価を行った。

曲げ部耐食性評価基準：

50



◎；白錆発生面積10%未満、黒錆発生面積10%未満、○；白錆発生面積10%以上50%未満、黒錆発生面積10%未満、○－；白錆発生面積50%以上、黒錆発生面積10%未満、△；黒錆発生面積10%以上50%未満、×；黒錆発生面積50%以上、耐黒変性は、50℃、98%RH環境下にスタック状態で480時間保管した後の黒変程度を下記に示す基準に基づいて評価を行った。

耐黒変性評価基準：

◎；変化なし、○；斜めから観察し、確認できる黒変部分25%未満、△；斜めから観察し、確認できる黒変部分25%以上、△－；正面から観察し、確認できる黒変部分有り（25%未満）、×；正面から観察し、確認できる黒変部分25%以上

加工性を評価するために、先端が5mmRのビードを150Kgfで供試材表面に押付けた状態で供試材を一定速度で引抜く試験を実施した。本試験を7回繰り返して実施し、表面の黒化、あるいは皮膜の剥離の程度を下記基準により評価を行った。

◎；黒化部10%未満、剥離無、○；黒化部10%以上～25%未満、剥離10%未満、△；黒化部25%以上、剥離10%未満、△－；剥離10%以上～25%未満、×；剥離25%以上

評価結果を表4～5に示す。

【0046】

【表1】

共重合樹脂の詳細 (固形分濃度は何れも30%)

No	モノマー (重量%) *1				請求範囲
	モノマー (i)	モノマー (ii)	モノマー (iii)	モノマー (iv)	
A1	St (60)	AA (1)	HMA (35)	2HEA (4)	○
A2	St (55)	MA (2)	BMA (30)	2EHA (13)	○
A3	St (45)	MA (4)	BMA (30) + iso-PA (19)	GMA (2)	○
A4	St (35)	MA (5)	BMA (20)	2EHA (40)	○
A5	St (38)	AA (5)	BA (32)	2EHA (25)	○
A6	St (38)	AA (5)	MMA (25)	2EHA (32)	○
A7	St (5)	AA (5)	HMA (60)	2HEA (20)	×*2
A8	St (80)	AA (2)	BMA (15)	GMA (3)	×*2
A9	St (50)	なし	HMA (48)	GMA (2)	×*3
A10	St (60)	MA (5)	なし	2EHA (35)	×*3
A11	St (30)	MA (5)	HMA (65)	なし	×*3

\* 1: Stはスチレン、AAはアクリル酸、MAはメタクリル酸、HMAはメタクリル酸n-ヘキシル、BMAはメタクリル酸n-ブチル、iso-PAはアクリル酸イソプロピル、2HEAはアクリル酸2-ヒドロキシプロピル、2EHAはアクリル酸2-エチルヘキシル、GMAはグリシジルメタクリレート、MMAはメチルメタクリレート、BAはブチルアクリレートをそれぞれ表す。

\* 2: モノマー (i) もしくはモノマー (i) + (iii) が請求範囲外

\* 3: 主要成分が不足

【 0 0 4 7 】

【 表 2 】

No.	めっき	樹脂種	クロム酸種 注1)	複合化合物	加熱温度 (°C)	有機樹脂付 着量 (mg/m <sup>2</sup> )	Cr 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	(Ca+SiO <sub>2</sub> +PO <sub>4</sub> ) /有機樹脂 (wt/wt)	(Ca+SiO <sub>2</sub> )/PO <sub>4</sub> (wt/wt)	備考	
										皮膜に関して	製法に関して
1	55Al	A4	30%	なし	120	1500	20	0.1	—	範囲外	範囲外
2	55Al	A4	30%	炭酸 Ca	120	1500	20	0.1	—	範囲外	範囲外
3	55Al	A4	30%	SiO <sub>2</sub>	120	1500	20	0.1	—	範囲外	範囲外
4	55Al	A4	30%	リン酸亜鉛	120	1500	20	0.1	—	範囲外	範囲外
5	55Al	A4	30%	複合塩	120	1500	20	0.1	2.7	範囲内	範囲内
6	55Al	A4	30%	複合塩	120	20	20	0.1	2.7	範囲外	範囲外
7	55Al	A4	30%	複合塩	120	500	20	0.1	2.7	範囲内	範囲内
8	55Al	A4	30%	複合塩	120	3000	20	0.1	2.7	範囲内	範囲内
9	55Al	A4	30%	複合塩	120	6000	20	0.1	2.7	範囲外	範囲外
10	55Al	A4	30%	複合塩	120	1500	0.3	0.1	2.7	範囲外	範囲外
11	55Al	A4	30%	複合塩	120	1500	60	0.1	2.7	範囲内	範囲内
12	55Al	A4	30%	複合塩	120	1500	150	0.1	2.7	範囲外	範囲外
13	55Al	A4	30%	複合塩	120	1500	20	0.001	2.7	範囲外	範囲外
14	55Al	A4	30%	複合塩	120	1500	20	0.05	2.7	範囲内	範囲内
15	55Al	A4	30%	複合塩	120	1500	20	0.3	2.7	範囲内	範囲内
16	55Al	A4	30%	複合塩	120	1500	20	0.7	2.7	範囲外	範囲外
17	55Al	A4	30%	複合塩	120	1500	20	0.1	0.05	範囲外	範囲外
18	55Al	A4	30%	複合塩	120	1500	20	0.1	1.0	範囲内	範囲内
19	55Al	A4	30%	複合塩	120	1500	20	0.1	30	範囲外	範囲外

注1) クロム酸種: [30%][60%][95%] 各々30%、60%、95%還元無水クロム酸水溶液、[0%]無水クロム酸水溶液  
[酢酸 Cr]酢酸 Cr 試薬の水溶液、[BaCr]BaCrO<sub>4</sub>、[SrCr]SrCrO<sub>4</sub>

【 0 0 4 8 】

【 表 3 】

No.	めっき	樹脂種	クロム酸種 注1)	複合化合 物	加熱温度 (°C)	有機樹脂付 着量 (mg/m <sup>2</sup> )	Cr付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	(Ca+SiO <sub>2</sub> +PO <sub>4</sub> ) /有機樹脂 (wt/wt)	(Ca+SiO <sub>2</sub> )/PO <sub>4</sub> (wt/wt)	備考	製法に関して
20	55Al	A1	30%	複合塩	120	1500	20	0.1	2.7	範囲内	範囲内
21	55Al	A2	30%	複合塩	120	1500	20	0.1	2.7	範囲内	範囲内
22	55Al	A3	30%	複合塩	120	1500	20	0.1	2.7	範囲内	範囲内
23	55Al	A5	30%	複合塩	120	1500	20	0.1	2.7	範囲内	範囲内
24	55Al	A6	30%	複合塩	120	1500	20	0.1	2.7	範囲内	範囲内
25	55Al	A7	30%	複合塩	120	1500	20	0.1	2.7	範囲外	範囲外
26	55Al	A8	30%	複合塩	120	1500	20	0.1	2.7	範囲外	範囲外
27	55Al	A9	30%	複合塩	120	1500	20	0.1	2.7	範囲外	範囲外
28	55Al	A10	30%	複合塩	120	1500	20	0.1	2.7	範囲外	範囲外
29	55Al	A11	30%	複合塩	120	1500	20	0.1	2.7	範囲外	範囲外
30	55Al	A4	30%	複合塩	200	1500	20	0.1	2.7	範囲内	範囲内
31	55Al	A4	30%	複合塩	40	1500	20	0.1	2.7	範囲内	範囲外
32	55Al	A4	30%	複合塩	300	1500	20	0.1	2.7	範囲内	範囲外
33	55Al	A4	SrCr	複合塩	120	1500	20	0.1	2.7	範囲内	範囲外
34	55Al	A4	0%	複合塩	120	1500	20	0.1	2.7	範囲内	範囲外
35	55Al	A4	60%	複合塩	120	1500	20	0.1	2.7	範囲内	範囲内
36	55Al	A4	95%	複合塩	120	1500	20	0.1	2.7	範囲内	範囲外
37	55Al	A4	30%注2)	複合塩	120	1500	20	0.1	2.7	範囲内	範囲外
38	55Al	A4	30%注2)	複合塩	120	1500	20	0.1	2.7	範囲内	範囲外

注1)クロム酸種:[30%][60%][95%] 各々30%、60%、95%還元無水クロム酸水溶液、[0%]無水クロム酸水溶液

[酢酸 Cr]酢酸 Cr 試薬の水溶液、[BaCr]BaCrO<sub>4</sub>、[SrCr]SrCrO<sub>4</sub>

注2)各水溶液中にはその他の添加物としてCrの1.2(Wt/Wt)相当のPO<sub>4</sub>を正磷酸で添加、ただし、No.37はPO<sub>4</sub>添加無、No.38はPO<sub>4</sub>/Cr=5.0添加

【 0 0 4 9 】

【 表 4 】

No.	平板部耐食性	加工部耐食性	耐黒変性	加工性	その他の品質	備考	
						皮膜に関して	製法に関して
1	△	△	○	◎		範囲外	範囲外
2	△	○	○	◎		範囲外	範囲外
3	○-	△	○	◎		範囲外	範囲外
4	○-	△	○	◎		範囲外	範囲外
5	◎	○	◎	◎		範囲内	範囲内
6	×	×	×	△		範囲外	範囲外
7	○-	○	◎	○-		範囲内	範囲内
8	◎	◎	◎	◎		範囲内	範囲内
9	◎	◎	◎	△		範囲外	範囲外
10	×	×	×	×		範囲外	範囲外
11	◎	◎	◎	◎		範囲内	範囲内
12	◎	◎	△	◎	著しい着色 有り	範囲外	範囲外
13	○-	△	○	◎		範囲外	範囲外
14	○-	○-	○	◎		範囲内	範囲内
15	◎	◎	◎	○		範囲内	範囲内
16	○-	○-	◎	△-		範囲外	範囲外
17	○-	△	○	◎		範囲外	範囲外
18	◎	○	◎	◎		範囲内	範囲内
19	△	○	◎	◎		範囲外	範囲外

10

20

30

【 0 0 5 0 】

【 表 5 】

No.	平板部耐食性	加工部耐食性	耐黒変性	加工性	その他の品質	備考	
						皮膜に関して	製法に関して
20	◎	○	◎	◎		範囲内	範囲内
21	◎	○	◎	◎		範囲内	範囲内
22	◎	○	◎	◎		範囲内	範囲内
23	◎	○	◎	◎		範囲内	範囲内
24	◎	○	◎	○		範囲内	範囲内
25	○	△	◎	△-		範囲外	範囲外
26	△	○	◎	△-		範囲外	範囲外
27	◎	○	◎	△-	処理液ゲル化	範囲外	範囲外
28	◎	○	◎	△		範囲外	範囲外
29	△	△	△	×		範囲外	範囲外
30	◎	○	◎	◎		範囲内	範囲内
31	○-	○-	○※	◎	※着色化	範囲内	範囲外
32	○-	○-	◎	◎		範囲内	範囲外
33	○-	○-	○※	○-	※着色化	範囲内	範囲外
34	○-	○-	○※	○-	※着色化	範囲内	範囲外
35	○	○	◎	◎		範囲内	範囲内
36	○-	○-	◎	◎	処理液ゲル化	範囲内	範囲外
37	○	◎	○-	◎	皮膜着色有り	範囲内	範囲外
38	○-	○-	○-	○		範囲内	範囲外

10

20

30

40

50

## 【0051】

本発明例では、平板部耐食性、加工部耐食性、耐黒変性、加工性全てに優れている。

## 【0052】

一方、No. 1～4は、複合化合物組成が本請求範囲外であり、平板部耐食性、あるいは加工部耐食性が劣っている。

## 【0053】

No. 6、9は、樹脂付着量が本請求範囲外であり、No. 6は少ないために耐食性、耐黒変性、加工性全てに劣り、No. 9は過剰であるために加工性が低下している。

## 【0054】

No. 10、12は、Cr付着量が本請求範囲外であり、No. 10は少ないために全ての性能に劣り、No. 12は過剰であるために耐黒変性が劣っている。

## 【0055】

No. 13、16は、皮膜中の $(Ca + SiO_2 + PO_4)$ ／有機樹脂比率が本請求範囲外であり、No. 13は少ないために加工部耐食性に劣り、No. 16は過剰であるために加工性に劣る。

## 【0056】

No. 17、No. 19は $(Ca + SiO_2)$ ／ $PO_4$ が本請求範囲外であり、No. 17は $(Ca + SiO_2)$ ／ $PO_4$ が少ないために加工部耐食性が、No. 19は過剰であるために平板部耐食性が低下する。

## 【0057】

N o . 2 5 ～ N o . 2 9 は有機樹脂組成が本請求範囲外であり、加工性が劣っている。

【 0 0 5 8 】

N o . 3 1、3 2 は、皮膜組成は本請求範囲内であるが、製造条件（乾燥温度）が本請求範囲外であり、これらと同組成で皮膜製造条件も本請求範囲を満たす N o . 5 と比較し耐食性が低下している。

【 0 0 5 9 】

N o . 3 3、3 4、3 6 は皮膜組成は本請求範囲内であるが、製造条件（ $\text{Cr}^{3-} / (\text{Cr}^{6-} + \text{Cr}^{3+})$ ）が本請求範囲外であり、これらと同組成で皮膜製造条件も本請求範囲を満たす N o . 5 と比較し耐食性が低下し、その他皮膜の着色、あるいは処理液安定性に劣っている。

10

【 0 0 6 0 】

N o . 3 7、3 8 は皮膜組成は本請求範囲内であるが、製造条件（ $\text{PO}_4 / \text{Cr}$ ）が本請求範囲外であり、これらと同組成で皮膜製造条件も本請求範囲を満たす N o . 5 と比較し、皮膜の着色、あるいは耐食性の低下が認められる。

【 0 0 6 1 】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の皮膜を、Z n を 3 0 質量% 以上、A l を 4 0 ～ 7 0 質量% 含む A l - Z n 合金めっき鋼板の表面に有する事により、無塗装で用いられても高耐食性、高加工性を発揮でき、ロールフォーミングにおける摺動において皮膜の剝離、黒化を著しく抑制することが可能な表面処理鋼板が得られる。

20

【 0 0 6 2 】

さらに、本発明に係る製造方法を用いることにより前記鋼板の高性能な皮膜を安定して製造する事ができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 山下 正明

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

Fターム(参考) 4K026 AA07 AA13 AA22 BA06 BB08 CA22 CA23 CA38 DA02 EB11  
4K044 AA02 BA02 BA10 BA14 BA15 BA17 BA21 BB03 BC02 CA11  
CA16 CA18 CA53



**PAT-NO:** JP02004183053A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2004183053 A  
**TITLE:** HIGHLY CORROSION RESISTANT  
SURFACE-TREATED STEEL SHEET AND  
MANUFACTURING METHOD THEREFOR  
**PUBN-DATE:** July 2, 2004

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
YAMAJI, TAKAFUMI	N/A
INAGAKI, JUNICHI	N/A
MATSUZAKI, AKIRA	N/A
YAMASHITA, MASAOKI	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
JFE STEEL KK	N/A

**APPL-NO:** JP2002351959  
**APPL-DATE:** December 4, 2002

**INT-CL (IPC):** C23C022/33 , C22C018/04 , C22C021/10 , C23C022/00 ,  
C23C028/00

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a surface-treated steel sheet which remarkably inhibits a film from peeling or blackening, and to provide a manufacturing method therefor.

**SOLUTION:** The highly corrosion resistant surface-treated steel sheet has the film containing a composite compound containing an organic resin, Cr and Ca-PO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>

as the main component on the surface of an Al-Zn alloy plated steel sheet, wherein  $(\text{Ca} + \text{SiO}_2 + \text{PO}_4)/\text{organic resin}$  satisfies 0.01 to 0.5;  $(\text{Ca} + \text{SiO}_2)/\text{PO}_4$  satisfies 0.1 to 20.0; the above organic resin is a copolymer obtained from [1] styrene, [2] (meth)acrylic acid, [3] (meth)acrylic ester with an alkyl chain having 1 to 6 carbon atoms, and [4] a vinyl monomer which can be copolymerized with them; and with respect to 100 mass % of a solid content of the above copolymer resin, a mass ratio of [1] styrene is 10 to 70 mass%, a mass ratio of [2] (meth)acrylic acid is 0.5 to 10 mass%, and a mass ratio of [3] (meth)acrylic ester with the alkyl chain having 1 to 6 carbon atoms, is 20 to 60 mass%.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO&NCIPI